

JP 99/02847

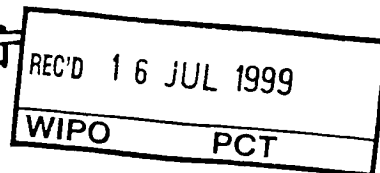
PCT/JP 99/02847

28.05.99

EU

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 9月 4日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第251676号

出願人

Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

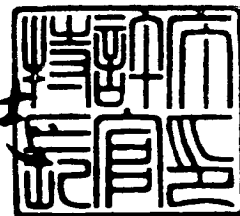
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3043077

【書類名】 特許願

【整理番号】 984090

【提出日】 平成10年 9月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 9/00
C08L 67/04
C08L 93/00

【発明の名称】 独立気泡緩衝シート

【請求項の数】 10

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県松戸市新松戸南1-323
【氏名】 村上 禎

【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代表者】 児島 章郎

【代理人】
【識別番号】 100090491
【郵便番号】 101
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル
【弁理士】
【氏名又は名称】 三浦 良和
【電話番号】 03-5820-5771

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 026033
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1

特平 10-251676

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 独立気泡緩衝シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィルム全面に凸部（3）が多数形成されたエンボスフィルム（2）と平面状のベースフィルム（1）及び／又はエンボスフィルム（2）とを貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、

エンボスフィルム（2）及びベースフィルム（1）が、ポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線処理がされたものであることを特徴とする独立気泡緩衝シート。

【請求項 2】 フィルム全面に凸部（3）が多数形成されたエンボスフィルム（2）と平面状のベースフィルム（1）及び／又はエンボスフィルム（2）とを貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、

エンボスフィルム（2）及び／又はベースフィルム（1）が、脂肪族ポリエステル樹脂 1 0 0 重量部に対してポリカプロラクトンを 1 ～ 4 0 0 重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層（A）、及びポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線処理がされたものである層（B）からなる生分解性多層フィルムであることを特徴とする独立気泡緩衝シート。

【請求項 3】 放射線処理されたポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂との組成物が、ポリカプロラクトン対脂肪族ポリエステル樹脂が 7 0 ～ 5 重量％対 3 0 ～ 9 5 重量％であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の独立気泡緩衝シート。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の独立気泡緩衝シート。

【請求項 5】 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸および 1, 4 - ブタンジオールからなるポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 4 に記載の独立気

泡緩衝シート。

【請求項 6】 脂肪族ポリエステル樹脂が、脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化されたものであることを特徴とする請求項 4～5 のいずれかに記載の独立気泡緩衝シート。

【請求項 7】 脂肪族ジイソシアネート化合物がヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする請求項 6 に記載の独立気泡緩衝シート。

【請求項 8】 ポリカプロラクトン単独及び／又は脂肪族ポリエステル樹脂が可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填剤、着色剤又はこれらの混合物を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の独立気泡緩衝シート。

【請求項 9】 エンボスフィルム（2）及び／又はベースフィルム（1）が、一軸又は二軸延伸されたことを特徴とする請求項 1 に記載の独立気泡緩衝シート。

【請求項 10】 放射線処理されたポリカプロラクトンのゲル分率が 0.01～10%であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の独立気泡緩衝シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性の独立気泡緩衝シートに関するものであり、さらに詳しくは、放射線処理したポリカプロラクトンを含む生分解性フィルムを使用した多数の独立気泡を有する独立気泡緩衝シートに関するものであり、成形性、耐熱性、使用時の物性、廃棄後の生化学的分解性等の点においてバランスのとれたものである。

【0002】

【従来の技術】

シート状緩衝材料として使用されている独立気泡緩衝シートは、フィルムの表面に小さなドーム状の凸部を多数有するエンボスフィルムと平面状のベースフィ

ルムを貼り合わせて、多数の凸部がそれぞれ独立の気泡を形成する緩衝シートである。

凸部の形状、大きさ、数（密度）、間隔等の種々のものがあり、物品の梱包、食品等の包装、さらにはコンクリートの型枠の内側に固定してタイル壁等の下地の施工に用いる等、広く用いられている。

【0003】

従来、上記に用いられているフィルムは、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂が主流をなしている。しかし、このような樹脂から製造されたフィルムは、廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、埋設すると半永久的に地中に残留し、投棄された場合は景観を損なうという問題を生じている。そこで、これらの問題を解決するために、近年、生分解性樹脂が注目されている。

ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックとほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壌中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自然環境下においては速やかにバクテリアやカビ等の微生物により生化学的に、又は温度、湿度、光等の自然条件により、分解、資化される高分子をいい、微細に分解され、ものによっては最終的には二酸化炭素と水になる。

【0004】

従来、生分解性樹脂としては上記諸要求を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-EVOH（エチレン-ビニルアルコール共重合体）系樹脂、EVOH系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物が知られており、これらの樹脂又は樹脂組成物はフィルム等各種の形状に成形されて実用に供されているが、本発明で使用するフィルムとして要求される物性、廃棄後に要求される生化学的分解性等の他、フィルムの製造時に要求される成形性においてバランスの採れた、優れたものは未だ提案されていない。

【0005】

ところが、これら生分解性樹脂であっても結晶性が高いものや、ウレタン結合を樹脂分子内に導入したものでは、微生物による生分解性が通常低下する。このことは、樹脂の非晶部分から生分解が進み、結晶部分は分解しにくく、残りやす

いことが知られていること、またポリオールとして生分解性に優れるポリカプロラクトンポリオールを用いても、ポリイソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネートを用いたカプロラクトン系のポリウレタンの生分解性は、JIS K 6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、殆ど分解が認められないという結果になることから明かである。このような傾向は、比較的低密度のウレタン結合含有樹脂においても認められることから、本来生分解性のあるポリエステル樹脂も高分子量化のために含まれることとなる数重量%程度の少量のウレタン結合の存在により、生分解性が低下する原因になっていることが多い。事実、数平均分子量10,000程度のコハク酸系のポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネートを用いて4~5個つないで数平均分子量40,000~50,000に高分子量化したポリエステル樹脂をJIS K 6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、難分解性という評価結果になる。

特開平8-188706号公報には、生分解性樹脂であるポリカプロラクトン（以下、PCLと略称することがある）80~100重量%と、生物によって産出される生分解性直鎖状ポリエステル系樹脂20~0重量%との混合物100重量部に対して滑剤0.3~0.8重量部を配合してなる組成物を成形して得られた生分解性プラスチックフィルムが開示されているが、フィルム成形時の機械的強度に問題があり、フィルムを量産することは困難であるばかりか、該フィルム製の袋は生ゴミと共にコンポスト化装置に投入しても袋の生化学的分解に100日もかかるので、分解速度は十分速いとは言えない。

【0006】

また、これらの生分解性材料を使用して多層フィルムを成形する場合に、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1~200重量部を配合した生分解性ポリエステル樹脂の層はフィルムのMD方向（引っ張り、巻き取り方向）の強度はあるが、TD方向（MDと直角方向）の強度が十分でないという問題がある。

【0007】

一方、ポリカプロラクトン（PCL）は、結晶性の樹脂であり、融点が60℃

と比較的低く、耐熱性、引張強度が不十分であり、フィルム等包装材への応用に限界がある。このため、PCLを放射線処理して、橋かけ等による改質が検討されている。

工業的に広く使用されている放射線としては、コバルト60からの γ 線と加速器からの電子線がある。しかし、放射線橋かけは高分子材料の非結晶領域を中心にして起こるため、PCLをそのまま、室温付近で照射処理には例えば200kGyといった大線量を要し、しかもゲル分率が高くなりやすく、逆に、融点近傍での処理では多数のボイドが発生して強度を低下させる傾向を有する。

従って、従来行われてきた放射線処理条件の踏襲では、例えばPCLの橋かけ処理をしても、実用的材料は得られない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、成形性がよく強度等に優れ、生分解速度の速い独立気泡緩衝シートを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果エンボスフィルム及びベースフィルムの原料として、適度に放射線処理されたポリカプロラクトン単独又は放射線処理されたポリカプロラクトン脂肪族ポリエステル樹脂との組成物を使用することにより、かかる問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち本発明の第1は、フィルム全面に凸部(3)が多数形成されたエンボスフィルム(2)と平面状のベースフィルム(1)及び／又はエンボスフィルム(2)とを貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、エンボスフィルム(2)及びベースフィルム(1)が、ポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものであることを特徴とする独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第2は、フィルム全面に凸部(3)が多数形成されたエンボスフィル

ム(2)と平面状のベースフィルム(1)及び／又はエンボスフィルム(2)とを貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、

エンボスフィルム(2)及び／又はベースフィルム(1)が、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラク톤を1~400重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層(A)、及びポリカプロラク톤単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラク톤が単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである層(B)からなる生分解性多層フィルムであることを特徴とする独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第3は、放射線処理されたポリカプロラク톤と脂肪族ポリエステル樹脂との組成物が、ポリカプロラク톤対脂肪族ポリエステル樹脂が70~5重量%対30~95重量%であることを特徴とする本発明の第1~2のいずれかに記載の独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第4は、脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂であることを特徴とする本発明の第1~3のいずれかに記載の独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第5は、脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸および1,4-ブタンジオールからなるポリエステル樹脂であることを特徴とする本発明の第4に記載の独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第6は、脂肪族ポリエステル樹脂が、脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化されたものであることを特徴とする本発明の第4~5のいずれかに記載の独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第7は、脂肪族ジイソシアネート化合物がヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする本発明の第6に記載の独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第8は、ポリカプロラク톤単独及び／又は脂肪族ポリエステル樹脂が可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填剤、着色剤又はこれらの混合物を含むことを特徴とする本発明の

第 1 ～ 3 のいずれかに記載の独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第 9 は、エンボスフィルム (2) 及び／又はベースフィルム (1) が、一軸又は二軸延伸されたことを特徴とする本発明の第 1 に記載の独立気泡緩衝シート。

本発明の第 10 は、放射線処理されたポリカプロラク톤のゲル分率が 0.01 ～ 10 % であることを特徴とする本発明の第 1 ～ 2 のいずれかに記載の独立気泡緩衝シートを提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、フィルム全面に凸部 3 が多数形成されたエンボスフィルム 2 と平面状のベースフィルム 1 及び／又はエンボスフィルム 2 を貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、エンボスフィルム 2 及び／又はベースフィルム 1 が、ポリカプロラク톤単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラク톤が単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線処理がされたものである。

エンボスフィルム 2 とベースフィルム 1 の材質は同じであっても、異なってもよい。

【0012】

1. 独立気泡性緩衝シートの構造

本発明の独立気泡緩衝シートにおいて、エンボスフィルム 2 の凸部 3 と平面状のベースフィルム 1 との間には、独立した空気室が形成されている (図 1)。

また、独立気泡緩衝シートは、エンボスフィルム 2 同士を用いたものでもよく、それらの対応する凸部 3 同士を合わせるようにして貼り合わせることにより、独立した空気室が形成される (図 2)。

また、独立気泡緩衝シートは、エンボスフィルム 2 同士の間にベースフィルム 1 を用いて、それらを貼り合わせることにより、両面に独立した空気室が形成される (図 3)。

以下、説明を簡単にするために、一枚のエンボスフィルム 2 と一枚のベースフィルム 1 からなる独立気泡緩衝シートについて説明する。

本発明の独立気泡性緩衝シートにおいて、凸部 3 の大きさは、凸部の底面が円では直径 1 ~ 100 mm、高さ 1 ~ 50 mm 程度である。凸部 3 の数は 1 m^2 当たり 10 個以上であり、好ましくは 100 ~ 100,000 個である。形状は特に限定されず、円柱状、角柱状、円錐状、角錐状、半球状、回転楕円体状、ラグビーボール状、卵型、繭型、等各種の形状が可能であり、底面が円でない場合には直径の代りに用いられる相当直径が上記範囲内である。

凸部 3 相互の配置は特に限定されず、アトランダムに配置しても、千鳥状に配置してもよいが、製造上からはエンボスフィルム 2 上の凸部 3 が前後左右に規則的に配置されていることが好ましい。

【0013】

2. 独立気泡性緩衝シートの材質

本発明で、エンボスフィルム 2 及び／又はベースフィルム 1 は、ポリカプロラクトン (II) 単独又は脂肪族ポリエステル樹脂 (I) との組成物からなり、該ポリカプロラクトン (II) が単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線処理がされたものである。

したがって、エンボスフィルム 2 及びベースフィルム 1 のいずれかが上記ポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線処理がされたものである場合、これと組み合わせられるベースフィルム 1 は、同じ材質であることが好ましいが、他の生分解性樹脂であってもよいし、用途によっては非生分解性の通常のフィルムであってもよい。

【0014】

2. 1 ポリカプロラクトン (II)

本発明で使用するポリカプロラクトンは、例えばアルコールなどの活性水素を開始剤とし、 ϵ -カプロラクトンを常法の開環重合を行うことにより得られるものである。前記開始剤の官能数は、特に制限はなく、2 官能や 3 官能のものが好ましく使用できる。ポリカプロラクトンの分子量は、低分子量から高分子量まで使用できるが、低分子量のポリカプロラクトンを使用した場合は、混練樹脂の耐熱性や機械強度の低下が大きくなるので添加量が制限されるが、樹脂組成物の溶

融粘度が低下し、成形性が向上する等のメリットが現れる。しかし高分子量のポリカプロラクトンを使用する方が配合率を多くすることができ、耐熱性、機械特性、生分解性をいずれも高くバランスさせることが可能であり、より好ましい。

ポリカプロラクトンとしては、数平均分子量が1,000~1,000,000が好ましいが、効率的な橋かけの点で5,000~500,000のポリカプロラクトンが、好ましくは10,000~200,000のものが使用できる。

また、使用するポリカプロラクトンは、 ϵ -カプロラクトンの単独重合体以外に、バレロラクトンや、グリコリド、ラクチドなどのモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体も使用可能である。

上記分子量のポリカプロラクトンはJIS K6726の規定による相対粘度1.15~2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50~2.80を有するものである。

市販のポリカプロラクトンとしてはプラクセル（ダイセル化学社製）等が挙げられる。

【0015】

2. 2脂肪族ポリエステル樹脂（I）

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂としては下記ウレタン結合を含まない脂肪族ポリエステル樹脂（I'）及び／又はウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂（I''）のいずれも使用できる（両者を（I）と表す。）

【0016】

脂肪族ポリエステル樹脂（I'）

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂（I'）としては特に限定されるものではないが、融点が100℃以上で、熱可塑性を有するものが好ましい。

脂肪族ポリエステル樹脂（I'）の一つは、低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステルであり、炭素数1~10の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、炭素数1~10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルが好ましい。

ジオール含有量は、20重量%~70重量%であり、かつ脂肪族ジカルボン酸含有量30重量%~80重量%のものが用いられる。

具体的には、コハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等が例示できるが、特に好ましくはコハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂である。

脂肪族ポリエステル樹脂(I')の数平均分子量としては、1,000~500,000、好ましくは20,000以上、更に好ましくは40,000以上の範囲である。

脂肪族ポリエステル樹脂(I')の他の例としては、合成ポリ乳酸等の生分解性のポリエステル樹脂、前記特開平9-235360号、同9-233956号各公報記載の三元共重合体の脂肪族ポリエステル、特開平7-177826号公報記載の乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体、ε-カプロラクトンとε-カプロラクタムより合成されるポリアミドエステル樹脂、ポリアミノ酸樹脂等が挙げられる。

ジオール/脂肪族ジカルボン酸からの脂肪族ポリエステル樹脂(I')としては、ウレタン結合を含まないビオノーレ(昭和高分子株式会社製)等を例示することができる。

ポリ乳酸の市販品としては、ECOPLA(カーギル社製)、ラクティ(島津製作所製)等が挙げられる。

【0017】

脂肪族ポリエステル樹脂(I'')

本発明で使用するウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂(I'')は、前記脂肪族ポリエステル樹脂(I')のうちの低分子量脂肪族ポリエステル樹脂を、好ましくは脂肪族ジイソシアネート化合物により高分子量化したものである。脂肪族ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネートメチルエステル $\{OCN-(CH_2)_4-CH(-NCO)(-COOCH_3)\}$ 、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示されるが、中でもヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。またウレタン結合を含む脂

脂肪族ポリエステル樹脂の好ましい数平均分子量としては、20,000以上、更に好ましくは40,000以上の範囲である。

市販のウレタン変性ポリエステル樹脂としては、例えば、ビオノーレ（昭和高分子株式会社製）等を例示することができる。

【0018】

2. 3放射線処理ポリカプロラクトンと生分解性ポリエステル樹脂との組成物

放射線処理された（または放射線処理される）ポリカプロラクトン（II）と脂肪族ポリエステル樹脂（I）の配合比は、前者の70～5重量%に対して後者の30～95重量%（両者の合計100重量%）が好ましいが、この場合前者の上限を60重量%以下にとることが特に好ましく、前者の40～10重量%に対して後者の60～90重量%の範囲が好適である。

この場合、ポリカプロラクトンが70重量%を超えるとフィルム等成形物の高温時の機械的物性が低下傾向を示し、5重量%未満では生化学的分解に基づく崩壊性が低下する可能性を有する。この傾向は40～10重量%の範囲から外れた場合も同様のことが言える。

一方、脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が95重量%を超えると生分解性が遅くなる傾向にあり、逆に30重量%未満では、例えばフィルムに加工した場合には耐熱性が低下する可能性がある。この傾向は60～90重量%の範囲から外れた場合も同様のことが言える。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸を用いる場合は、重量比率は、99/1～1/99であり、好ましくは90/10～60/40である。

ポリカプロラクトンとジオール/脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルを用いる場合は、重量比率80/20～20/80の範囲で配合される。

ポリ乳酸、ジオール/脂肪族ジカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、ジオール/脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重合比率が30/70～70/30であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重合比率が20/80～80/20であるように配合する。

エンボスフィルム2及びベースフィルム1が多層フィルムである場合には層（

B) に上記材質が使用される。

【0019】

2. 4 多層フィルムの層 (A) を構成するポリカプロラクトンと生分解性ポリエステル樹脂との組成物

多層フィルムの層 (A) を構成する脂肪族ポリエステル樹脂 (I) とポリカプロラクトン (II) の配合割合は、双方の分子量、要求される生分解性にもよるが、前者 (I) 100 重量部に対し後者 (II) が 1~400 重量部、更に好ましくは 40~200 重量部、特には 80~120 重量部の範囲である。

多層フィルムの層 (A) を構成する脂肪族ポリエステル樹脂 (I) とポリカプロラクトン (II) は多層フィルムの層 (B) を構成する脂肪族ポリエステル樹脂 (I) とポリカプロラクトン (II) と同じであっても、異なってもよい。

【0020】

3. 樹脂添加剤

上記ポリカプロラクトン及び／又は生分解性ポリエステル樹脂には必要に応じて公知の樹脂添加剤を添加することができる。

樹脂添加剤としては、可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、自動酸化剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、流滴剤、架橋剤、抗菌剤、防臭剤、充填剤、着色剤、澱粉、前記ポリカプロラクトン及び脂肪族ポリエステル樹脂以外の樹脂成分（例えば、エチレン共重合体やその他のポリオレフィン、水素添加スチレンーブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート等）、又はこれらの混合物が挙げられる。

特に、光分解促進剤、自動酸化剤等の添加は、所望の期間経過の頃に該フィルムに脆性を付与する上で好ましい。

【0021】

3. 1 可塑剤

本発明で用いる可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤またはこれらの混合物が挙げられる。たとえば、フタル酸ジ

ー 2-エチルヘキシル (DOP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP) 等のフタル酸エステル、アジピン酸ー 2-エチルヘキシル (DOA)、アジピン酸ジイソデシル (DIDA) 等のアジピン酸エステル、アゼライン酸ー 2-エチルヘキシル (DOZ) 等のアゼライン酸エステル、アセチルクエン酸トリー 2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。好ましくは、アゼライン酸ー 2-エチルヘキシル (DOZ) が挙げられる。

これら可塑剤の添加量としては、ポリカプロラクトン (II)、又はポリカプロラクトン (II) と脂肪族ポリエステル樹脂 (I) との合計 100 重量部に対して、3～30 重量部の範囲が好ましい。さらに、好ましくは 5～15 重量部である。3 重量部未満であると、破断伸びや衝撃強度が低くなり、また 30 重量部を超えると、破断強度や衝撃強度の低下を招くので好ましくない。

【0022】

3. 2 熱安定剤

本発明で用いる熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。

塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。

添加量としては、ポリカプロラクトン (II)、又はポリカプロラクトン (II) と脂肪族ポリエステル樹脂 (I) との合計 100 重量部に対して、0.5～10 重量部の範囲で、好ましくは、0.5～5 重量部の範囲である。上記範囲で熱安定剤を用いると、衝撃強度 (アイゾット衝撃値) が向上し、破断伸び、破断強度、衝撃強度のばらつきが小さくなる効果がある。

【0023】

3. 3 光分解促進剤

光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアンニンなどの光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレン-酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。

これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

【0024】

3. 4 生分解促進剤

生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数2～6程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数2～6程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数1～4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2～6程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。

これらの生分解促進剤も1種又は2種以上併用できる。

【0025】

3. 4 滑剤

滑剤としては、一般に用いられる内部滑剤及び／又は外部滑剤が使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリクリセロール、金属石鹸、変性シリコーンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。

上記脂肪酸アミドから適切な脂肪酸アミドを選択する場合には、もちろん配合される各種の脂肪族ポリエステル樹脂の融点に応じて、その融点以下の脂肪酸ア

ミドを選択する必要がある。

例えば、合成脂肪族ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては融点 160℃ 以下の脂肪酸アミドが選ばれる。

上記脂肪酸アミドの中で、環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つ、FDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドがよい。

配合量は、ポリカプロラクトン（II）、又はポリカプロラクトン（II）と脂肪族ポリエステル樹脂（I）の合計 100 重量部に対し、滑剤を 0.05～5 重量部、好ましくは、0.1～3 重量部を添加する。0.05 重量部未満であると効果が充分でなく、5 重量部を超えるとロールに巻きつかなくなり、物性も低下する。市販品としては、リケスター EW-100（理研ビタミン社製）やヘキストワックス OP（ヘキスト社製）等が挙げられる。

【0026】

また、ウェットイング剤としての液状滑剤は、融点が 70℃ 以下が好ましく、常温で液状のものがより好ましく使用される。例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、ステアリルアルコール、ステアリン酸等の他、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリルステアレート等のステアリン酸エステル類などを挙げる事ができる。

【0027】

なお、上記液状滑剤中最も好ましい流動パラフィンは経口急性毒性（ラット）LD50 が 5 g/kg であるので非常に安全であり、食品衛生法の食品添加物として認められていて、フィルム・シートを廃棄した場合の環境汚染防止の点で非常に好都合の材料である。

上述のごとく滑剤としては液状滑剤を選択したが、若し固体滑剤を使用する場合は、樹脂組成物を含む全体の系が、該固体滑剤の融点以上である必要があり、該融点以下の低温では使用困難である。室温において液体である流動パラフィンはこの点で好ましい滑剤である。

【0028】

液状滑剤の使用目的は、PCLや脂肪族ポリエステル樹脂が、通常ペレットもしくはビーズ状で供給され、これに嵩比重の極めて小さい微粉末シリカ等を均一に混合しようとする、該ペレットやビーズの表面を可及的ウェットにしておくことが好ましいためである。

このような使用目的を有する液状滑剤の添加量は、ポリカプロラクトン (II)、又はポリカプロラクトン (II) と脂肪族ポリエステル樹脂 (I) の合計量 100 重量部に対して、好ましくは 0.1~3 重量部、より好ましくは 0.2~0.7 重量部の範囲で添加される。添加量が 3 重量部を超えると液状滑剤が混合用タンブラーの内面に多量に付着し、べたついて安定な混合が難しくなることがあり、0.1 重量部未満ではウェット剤としての効果が充分には発揮できないことがある。この傾向は、より好ましい 0.2~0.7 重量部の範囲外についても見られる。

【0029】

3. 5 充填剤

充填剤としては微粉末シリカ、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、ホワイトカーボン、石綿、陶土（焼成）、ガラス繊維等が挙げられる。

微粉末シリカの使用は、原料フィルム又は製品シートブロッキング防止を図ることにある。使用される微粉末シリカは、湿式法でつくられたシリカや、四塩化ケイ素の酸水素焰中での高温加水分解により製造されたシリカ等が充当されるが、特に粒径が 50 nm 以下のものが好ましい。

添加方法としては、本発明に係るポリカプロラクトン単独、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルとからなる組成物又は更に脂肪酸アミドを添加してなる樹脂組成物に加熱混練される方法が最も好ましく、かなりの高い剪断力が作用し二次凝集粒子がほぐされ、フィルムのブロッキング防止効果を発揮する。

なお、微粉末シリカの添加量は、ポリカプロラクトン (II)、又はポリカプロラクトン (II) と脂肪族ポリエステル樹脂 (I) の合計量 100 重量部に対して 0.1~3 重量部の範囲が上記効果の発揮の点で最も好ましい。

【0030】

3. 6 導電剤、帯電防止剤

独立気泡性緩衝シートをIC等の電子部品を梱包する際には、シートの帯電が問題になるので、カーボン、金属粉、導電性樹脂等の導電性材料やノニオン系、カチオン系またはアニオン系の公知の帯電防止剤が使用される。

【0031】

3. 7 澱粉

澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。

生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）、酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）、化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）、化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが挙げられる。

上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など；エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など；カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など；架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。

上記澱粉の添加量は特に限定されるものではないが、生分解性向上という添加目的を効果的に達成するためには、ポリカプロラクトン（II）、又はポリカプロラクトン（II）と脂肪族ポリエステル樹脂（I）の合計量100重量部に対して、10～80重量部が好ましいが、25～50重量部の範囲が特に好ましい。

【0032】

着色剤としては公知の染料、顔料が使用できる。これにより所望の色やデザイ

ンや植物の包装、成育等に好ましいものが得られる。

【0033】

ポリカプロラクトン (II) と脂肪族ポリエステル樹脂 (I) 及び必要に応じて添加される樹脂添加剤との混練方法は、一般的な方法が好ましく使用でき、具体的にはペレットや粉体、固体の細片等をヘンシェルミキサーやリボンミキサーで乾式混合し、単軸や2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどの公知の溶融混合機に供給して溶融混練することができる。また、液状のポリカプロラクトンを添加する場合でも、同様の方法で混練することができる。

例えば、組成物の一例の製造方法について説明すると、先ずPCL及び脂肪族ポリエステルと液状滑剤をタンブラーに入れて10～20分攪拌混合し、次いで脂肪酸アミドを添加し、これに微粉末シリカ及び澱粉を加えて、更に20～30分間攪拌混合する。その後、単軸或いは2軸押出機等により140～210℃程度で溶融混練を行い、各種添加剤を含む樹脂組成物の粉末又はペレットを得ることができる。

【0034】

脂肪族ポリエステル樹脂 (I) とポリカプロラクトン (II) を混練する場合は、両者に相溶性の有ることが混練して得られる樹脂組成物の機械特性の面から好ましいが、両者の相溶性が無い場合は、例えば、被混練樹脂成分とポリカプロラクトン成分の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂等の添加も好ましく使用できる。

【0035】

4. ポリカプロラクトン (II) の放射線照射処理

本発明では、エンボスフィルム (2) 及び／又はベースフィルム (1) を構成するポリカプロラクトン (II) は所定の放射線照射処理をしたものである。

本発明に用いられるポリカプロラクトン (II) は、予めポリカプロラクトン (II) 単独に所定の放射線照射処理をするか、脂肪族ポリエステル樹脂 (I) や樹脂添加剤などと混合して放射線照射処理をするか、樹脂の成形段階又は成形後に放射線照射処理をして放射線処理されたポリカプロラクトン (II) を含むように

してもよい。

即ち、放射線照射処理する態様としては、PCL単独、PCLと脂肪族ポリエステル樹脂の組成物の他に、PCLと合成脂肪族ポリエステル樹脂を混合して同様の放射線照射処理をした後に残成分を混合して得られる樹脂組成物、PCL、合成脂肪族ポリエステル樹脂及び必要に応じて添加剤を混合して上記放射線照射処理をして得られる樹脂組成物も含まれる。

更に混合して放射線照射処理する態様としては、成形原料としての組成物（例えばペレット又はペレット製造のため混練後のストランド等）に照射する態様の他、成形中の組成物に照射する態様も含まれる。成形物の生分解性向上のためには、放射線照射処理をして得られるPCLを含有するペレット等を用いて成形することが好ましい。

【0036】

本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線等を使用することができるが、コバルト60からの γ 線、電子線、X線がより好ましく、中でも該 γ 線とか電子加速器の使用による電子線照射処理が高分子材料の橋かけ構造導入には最も便利である。

【0037】

放射線処理されたポリカプロラクトン(II)はゲル分率が0.01~10%、好ましくは0.05~5.0%であり、橋かけが生じて溶融粘度が高くなり、引張強度、引裂強度が向上し、金型からの離型性、ロール付着が低下し、透明性が高くなる。

また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する態様も含まれ、例えばペレット段階ではゲル分率0.01~10%、好ましくは0.05~5.0%になるように照射し、成形中又は成形後5~90%、好ましくは10~90%になるように照射することができる。

これにより、未照射のものよりも、より高温で形状を保持して再度照射することができて、橋かけが高い確率で起こり、溶融粘度が向上する。

【0038】

照射量は、前記のように高分子材料の橋かけ構造導入の目安になるPCLのゲ

ル分率を一つの尺度として決められる。

ゲル分率を10%以上にする場合、橋かけは高分子材料の非結晶領域を中心に起こるため、室温付近での照射処理では例えば200 kGyといった大線量を要し、融点近傍での処理では多数のボイドが発生して強度を低下させる傾向を有する。従って、このような場合には、PCLを融点(60℃)以上で融解後結晶化に至らない温度(50~35℃)まで冷却した状態で行われる。この状態で上記処理をすることにより、低い線量で極めて高いゲル分率のものが得られ、圧縮成形しなくても耐熱性、強度等に優れ、ポリカプロラクトンのフィルムでは、60℃以上で延伸処理して冷却したものは透明性、熱収縮性が優れた収縮フィルムが得られる。

上記のごとく放射線照射処理条件の1として「融解後結晶化に至らない状態」なる条件を特定したが、ここに言う「結晶化に至らない状態」とは、正確には特定できなが、架橋が非結晶部で起こるため、非結晶状態であることが優位である状態をいう。室温状態におけるよりも結晶化度が低ければ、それに応じた照射効果はある。なお、ポリカプロラクトン単独での処理ではなくて、他の成分とからなる前記種々の組成物での処理の場合においても上記ポリカプロラクトン成分の熔融状態のみを考慮すれば充分である。

すなわち、ポリカプロラクトンの放射線処理は高透明性、シュリンク性、耐熱性が要求される場合には過冷却状態での照射が有利であるが、それらの性質以外の独立気泡緩衝シートでは、低架橋度で熔融粘度の向上が見られる。

なお、放射線処理時の雰囲気は特に限定されるものではないが、酸素濃度が低いほど照射線量を少なくすることができるので有利である。

【0039】

本発明に係る上記特定の放射線照射処理をしたポリカプロラクトン(II)、該ポリカプロラクトン(II)を含む組成物の熔融流動性は、該放射線照射処理ポリカプロラクトン又は組成物がフィルム成形に供することができれば特に限定されるものではないが、フィルム成形には、メルトフローインデックス(MI)(190℃において荷重2160gで測定)が0.5~20g/10minであることが好ましく、特に1~5g/10minが適している。

【0040】

独立気泡緩衝シートを製造する際の原料フィルムは適度なメルトテンション要求される。メルトテンションとしては3g以上、好ましくは6g以上、さらに好ましくは10g以上、破断しないものが好ましい。独立気泡はフィルムが半溶融状態で成形されるために、メルトテンションが3g未満であると樹脂が流れて成形できない。もし、半溶融状態のフィルムを冷却し適度な溶融粘度にして独立気泡緩衝シートを製造する場合には、生産性が悪くなったり、生産条件の幅が狭すぎて安定生産がし難い。

【0041】

5. 原料フィルムへの加工

放射線照射処理して得られた粉末又はペレット状のPCLまたはPCL含有組成物は、放射線照射処理のない従来のPCL又はその組成物に比較して、その架橋構造に基づくと考えられる溶融粘度の向上により、インフレーション法、Tダイ法等、従来の各種の成形方法により成形してフィルム又はシートに加工することができる。

得られたフィルムはそのままベースフィルム1やエンボスフィルム2用に使

【0042】

5. 1 単層フィルム

本発明では、エンボスフィルム(2)及び/又はベースフィルム(1)として、ポリカプロラクトン(II)単独又は脂肪族ポリエステル樹脂(I)との組成物からなり、該ポリカプロラクトン(II)が単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものを原料に使用して、従来の方法により成形することができる。

例えば、Tダイ、インフレーション、ブロー成形等によりフィルムを製造することができる。フィルムは、1軸または2軸延伸されていてもよい。

延伸フィルムはシュリンクタイプの独立気泡緩衝シート用フィルムとして使用することもできる。

【0043】

5. 2多層フィルム

本発明では、エンボスフィルム(2)及び/又はベースフィルム(1)として、脂肪族ポリエステル樹脂(I) 100重量部に対して放射線照射されていないポリカプロラクトン(II)を1~400重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層(A)、及びポリカプロラクトン単独又は他の脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである層(B)からなる生分解性多層フィルムを使用することができる。

上記多層フィルムシートの構成は、1つの層(A)と1つの層(B)からなるもの、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるもの、層(A)と層(B)が交互に複数設けられたもの等が例示できるが、特に2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるものが好ましい。この場合、(B)層を挟む二つの層(A)の組成は、同じものでも異なるものでもよい。

生分解性は層(B)の方が層(A)よりも速い。従って、同じ厚さのフィルムを比較すると、層(A)のみからなるフィルムよりも、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるフィルムの方が生分解性が良好である。

また、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるフィルムは横方向の引張強度が向上する。

多層フィルムの厚さは、特に制限はないが、例えば $1\mu\text{m}$ ~10mm、好ましくは $10\mu\text{m}$ ~1.0mmである。層(A)と(B)層の厚さの比率は特に制限はなく、目的に応じて決められる。また、層(B)を挟む二つの層(A)の厚さは、同じものでも異なるものでもよい。

【0044】

5. 3多層フィルムの成形方法

多層フィルム・シートは、共押出し法により、前記層(A)を構成する原料と、層(B)を構成する原料を使用して、従来の方法により成形することができる。

例えば、共押出し機を使用すれば、Tダイ、インフレーション、ブロー成形により多層フィルムを製造することができる。共押出しの場合には、フラットダイ

又はサーキュラダイが使用できる。

また、多層フィルムは、上記各層（A）及び（B）に相当するフィルムを、Tダイ法、インフレーション法、ブロー法、カレンダー法、キャスト法等により個々に成形し、それらを接着又は融着させて製造してもよい。

多層フィルムは、1軸または2軸延伸されていてもよい。

延伸多層フィルムはシュリンクタイプの独立気泡緩衝シート用フィルムとして使用することもできる。

【0045】

5. 4エンボスフィルムへの加工

本発明で使用するエンボスフィルム2には、前記ベースフィルム1が使用できる。ベースフィルム1を使用して、真空成形、圧空成形、真空／圧空成形等により、必要であれば加熱して、フィルムの全面に凸部3を多数設け、エンボスフィルム2を得る。

【0046】

6. 独立気泡性緩衝シートへの加工

このようにして得られた平面状のベースフィルム1及び多数の凸部3を有するエンボスフィルム2は、熱又は接着剤により貼り合わされて、独立気泡性緩衝シートとなる。

上記各種独立気泡性緩衝シートは、その凸面側または平面側でクラフト紙や段ボール紙と貼り合わせてもよい。

【0047】

本発明の独立気泡性緩衝シートは、用途は特に限定されないが、好ましくは使用後自然環境下に放置される可能性のあるものに使用できる。

例えば、精密機器、電子部品、陶磁器、ガラス器、家具、果物、菓子、段ボール内張、その他に使用され緩衝、断熱、防湿、軽量、衛生等の各性質で優れている。

【0048】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によ

り限定されるものではない。

なお、実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

メルトインデックス (MI) は 190℃における 2160 g 荷重の時の流動特性を示す値である。

メルトテンションは樹脂溶融時の張力である。キャピログラフを使用して、樹脂押出し温度 150℃、押出し速度 1 mm/min、押出し径 1 mmφで棒状に押出し、押出した棒状の樹脂を引っ張って切れるときの張力 (g) で示す。

メルトテンションが高い方がフィルムの加工性に優れる。

機械特性、耐熱性、生分解性等の評価は各成形フィルム又はシートから、次の形状のサンプルを得て行った。

機械特性の評価はダンベル形状のシートを、耐熱性は 30 mm 角のシートを、溶融粘度はシート樹脂の細片を、生分解性はシート樹脂のパウダーをサンプルとした。

【0049】

ゲル分率 (常温クロロホルム不溶分の割合であり、橋かけ度を表す。) は次式により求めた。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

(ここで、 W_1 は浸漬前の PCL の乾燥重量を表し、 W_2 は浸漬後の不溶分乾燥重量を表す。)

【0050】

生分解性試験

サンプルの生分解性評価方法は、JIS K 6950 に準じた活性汚泥を使用する方法や、土壌中の埋設、海水中や河川中への浸漬、コンポストでの評価など種々あるが、以下の実施例では、一般フィールドでの分解性と相関関係があるとされる JIS K 6950 に準じて行った。

【0051】

[i. ポリカプロラク톤の放射線処理の効果]

(参考例 1)

ポリカプロラク톤のペレット（メルトインデックス 2.57 g/10 分）を融点以上に加熱したのち 50℃ に冷却し、非晶状態にある内に放射線として電子線を 60 kGy および 160 kGy 照射したところ、得られた処理ペレットのメルトインデックスはそれぞれ 0.05 g/10 分（後記ゲル分率 60%）および 0.03 g/10 分（ゲル分率 80%）であった。該未処理ペレットおよび処理ペレットを都市下水汚泥環境下にて、JIS K6950 に準じた 25℃、4 週間の生分解性試験に供した。その結果、未照射処理品の分解率が 55% であったのに対し、照射処理品はそれぞれ 86.2%、77.2% であった。更に照射処理品を 200℃ のホットプレスでシート状にし、粉碎した試料について同様に生分解性試験を行った。その結果、分解率はそれぞれ 87.0%、87.8% であった。

照射線種を電子線から γ 線に変えて行い、同様の試験結果を得た。

【0052】

（参考例 2）

参考例 1 で使用したポリカプロラク톤に電子線の照射量を 15 kGy として常温で照射した。処理ペレット（メルトインデックスは 1.0 g/10 分、ゲル分率 0.2%）を 40 mm ϕ の T-ダイを設けた押出機（樹脂温度 150℃）で押し出し、厚さ約 270 μ m のシートを得た。得られたシートについて、常温で、引裂試験、JIS K7211 に準じた耐衝撃強度試験および JIS K6782 に準じた引張試験を行い、同様にシート化した未照射処理品の試験結果と比較した。

その結果、未照射処理品、照射処理品の順に、引張強度（MD：縦方向）は 260、280 kgf \cdot cm、同横方向（TD）は 210、230 kgf \cdot cm、引張伸度（MD）は 1130、1240%、同 TD は 1130、1160%、引裂強度（MD）は 160、270 gf、同 TD は 190、450 gf、耐衝撃強度試験は 23.8、25.2 kgf \cdot cm とそれぞれ向上した。

【0053】

（参考例 3）

参考例 1 で使用したポリカプロラク톤に常温で、電子線を 10、20、40

、100kGy照射してMIとゲル分率(%)の変化を測定し、それぞれ順番に下記の値を得た。

電子線照射量(kGy) : 0、10、20、40、100

MI(g/10min) : 2.6、1.0、0.5、0.1、0.08

ゲル分率(%) : 0、0.1、0.2、0.3、23.7

【0054】

参考例3で20kGy照射カプロラクトンから得られたシートを10cm平方にカットしたサンプルを70℃の温水に浸漬し収縮率を測定した。

この結果、未照射カプロラクトンから得られたシートでは溶融してしまったが、20kGy照射シートは溶融することなく、MD方向に60%TD方向に30%収縮した。

【0055】

[参考例1' ~ 3' 及び参考比較例1']

ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製、商品名ブラクセルH7、数平均分子量 1.28×10^5)のペレットに電子線を0(参考比較例1')、5(参考例1')、10(参考例2')又は20kGy(参考例3')の線量で照射した後、それぞれのペレットをTダイ押出機により150℃で押出し、3倍に延伸して冷却ロールを通過させ、厚さ0.3mmのフィルムを調製した。

得られたフィルムの冷却ロールに対する剥離性及びフィルムの温水収縮率を測定した。結果を表2に示す。

ロールからの成形シートの剥離性を下記の基準で評価した。

◎ : 非常に剥がれやすかった

○ : 剥がれやすかった

△ : やや剥がれにくかった

X : 剥がれにくかった

また、得られたシートを横45mm、縦100mmに裁断して、熱収縮試験測定用試験片を作成した。この得られた熱収縮試験測定用サンプルシートの一端をクリップで挟み、表2に示す温度の水に30秒間浸漬した後、試験片の縦方向の寸法を測定して、以下の式を用いて収縮率を計算した。

収縮率 (%) : $\{(L_0 - L) / L_0\} \times 100$

L_0 : 熱収縮試験測定用試験片の縦方向の長さ (100 mm)

L : 熱収縮試験測定用試験片を各測定温度の熱水に 30 秒間浸漬させた後の試験片の縦方向の長さ (mm)

【0056】

【表 1】

第 1 表

	線量	ロール	熱 収 縮 率 (%)			
	(kGy)	離型性	40℃	50℃	60℃	80℃
参考例 1'	5	△	0	5	30	50
参考例 2'	10	○	0	10	70	80
参考例 3'	20	◎	5	30	80	90
参考比較例 1'	0	×	0	0	*1	*2

◎ : 非常に剥がれやすかった

○ : 剥がれやすかった

△ : やや剥がれにくかった

×

*1 : 収縮せず、融けて自重で伸びた (長さ 120%)

*2 : 溶融し測定不可

【0057】

[ii. 放射線処理ポリカプロラクトンまたは放射線処理ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルとの組成物の調製]

〔調製例 1'〕

ポリカプロラクトン (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名プラクセル H7、数平均分子量 1.28×10^5) のペレット 10 g を 1.5 cm 径のガラスアンプルに入れ、それを真空ラインに連結して空気を除去してから熔封した。この試料を 80℃ のオープン中で完全融解した後、予め 45℃ に調節しておいた金属プロ

ックに差し込み、コバルト60からの γ 線により線量率10kGy/hrで100kGy照射した。照射後はガラスアンプルを開封し、1.5cm径の円柱状PCLを取り出した。これから厚み約5mmの薄板を切り出し、200メッシュのステンレス金網に包み、常温下にクロロホルム液中で24時間浸漬し、ゲル分率（不溶分の割合であり、橋かけ度を表す。）を求めたところ、70%であった。

更に、耐熱性を調べるために2~3mm厚みにスライスしたPCLを200℃の熱プレスによりフィルム状に圧縮成形したが、得られたフィルムは極めて透明性に優れたものであった。耐熱性は引張速度100mm/minで高温引張試験機を使って、引張速度100mm/min、120℃の条件で引張強度と破断点伸びを求めた。

結果は第2表に示す。

前記照射と同程度のゲル分率となるよう調節した照射処理工程を経たポリカプロラクトン40部、ポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフィン0.5部、ステアリン酸アミド1部を2軸スクリュータイプのベント式押出機（40mm径）に入れ、ダイス温度180℃で押出して樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトインデックスは0.1g/10minであった。

【0058】

〔調製例2'〕

γ 線により150kGyの線量で照射を行った以外は調製例1'に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラクトンのゲル分率は82%であった。更に耐熱性の試験を調製例1'に記載の方法で行い、その結果を第2表に示した。

上記照射工程を経たポリカプロラクトン40部、ポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフィン0.5部、ステアリン酸アミド0.8部及び微粉末シリカ（日本アエロジル社製「アエロジル#200」）0.8部、を用いて調製例1'と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトインデックスは0.09g/10minであった。

【0059】

〔調製例3'〕

調製例 2' に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラクトン 40 部、ポリ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.5 部及びアエロジル #200 (同上) 0.5 部を用いて調製例 1 と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトインデックスは 0.09 g/10 min であった。

【0060】

〔調製例 4'〕

調製例 2' に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラクトン 40 部、ポリ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.5 部、アエロジル #200 (同上) 0.5 部及びトウモロコシ澱粉 50 部を用いて調製例 1 と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトインデックスは 0.09 g/10 min であった。

【0061】

〔比較調製例 1'〕

未照射ポリカプロラクトン 40 部、ポリ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.8 部、微粉末シリカ (日本アエロジル社製「アエロジル #200」) 0.8 部を用いて調製例 1' と同様に樹脂組成物のペレットを得た。この樹脂組成物のメルトインデックスは 3.9 g/10 分であった。

【0062】

【表 2】

第 2 表

	線量 (kGy)	ゲル分率 (%)	強度 (MPa)	伸び (%)	ヘイズ値 (%)
調製例 1'	100	70	2	550	15
調製例 2'	150	82	3	470	10
比較調製例 1'	0	0	0	0	90

【0063】

[iii. 放射線処理ポリカプロラクトンまたは放射線処理ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルとの組成物の調製]

ポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製、商品名プラクセルH7、数平均分子量 1.28×10^5 ）とビオノーレ1001（昭和高分子（株）製）を使用して γ 線による照射線量とメルトインデックス、メルトテンション、ゲル分率の関係を測定した。

結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

表3

	PCL (H7) 単独			PCL (H7) / ビオノーレ1001 = 3.0 / 7.0 重量比		
	比較調製 例 1	調製例 1	調製例 2	比較調製 例 2	調製例 3	調製例 4
照射線量(kGy)	未照射	1.5	3.0	未照射	1.5	3.0
MI (g/10min)	2.5	0.4	0.1	2.5	0.5	0.3
メルトテンション (g)	1	7	1.5	1	1.0	2.0
ゲル分率 (%)	0	0.21	0.25	—	—	—

【0065】

[iv. 脂肪族ポリエステル樹脂（I）とポリカプロラクトン（II）からなる組成物の製造]

（製造例1）

コハク酸（ $M_w = 118$ ）35.4gと1,4-ブタンジオール（ $M_w = 90$ ）29.1gとテトライソプロピルチタネート0.02gを攪拌機、分流通管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、200℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5mmHg以下に到達した後、200℃で5時間攪拌し、水及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200℃でヘキサメチレンジイソシアネート ($M_w = 168$) を0.8g添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂 (I a) を合成した。ポリエステル樹脂 (I a) の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44,000、重量平均分子量は約185,000であった。

ポリエステル樹脂 (I a) とポリカプロラクトンとの混練およびベースフィルムサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂 (I a) を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH 7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70,000) 11.1重量部をラボプラストミルに供給して150℃、30rpmで混練し、トルクが安定した後、更に10分間加熱混練した。これを共押出し用原料とした。

なお、得られた樹脂組成物を加熱プレス成形し、150×150×0.125mmフィルムを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱(150℃、10分間)し、加圧成形(150℃、100kg/cm²、10分間)した後、自然放冷し、金型からフィルムを取り出す方法で行った。

【0066】

(製造例2)

コハク酸ジメチル ($M_w = 146$) 43.8g、1,4-ブタンジオール29.1g、テトライソプロピルチタネート0.02gを攪拌機、分流通管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、190℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5mmHgで200℃に昇温して8時間攪拌し、更に0.5~0.1mmHgで210~220℃に昇温して5時間攪拌し、メタノール及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂 (I b) を合成した。ポリエステル樹脂 (I b) の数平均分子量は約38000、重量平均分子量は約75000であった。

ポリエステル樹脂 (I b) とポリカプロラクトンとの混練とシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂 (I b) を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH 1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000) 11.1重量部をラボプラストミルに供給して150℃、30rpmで、トルクが安定した後、10

分間加熱混練した。これを共押出し用原料とした。

なお、得られた樹脂組成物を、加熱プレス成形して $150 \times 150 \times 0.125$ mm フィルムを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱 (150°C , 10 分間) し、加圧成形 (150°C , 100 kg/cm^2 , 10 分間) した後、自然放冷し、金型からフィルムを取り出す方法で行った。

【0067】

[v. 単層フィルムの独立気泡緩衝シートの製造]

[実施例 1~4]

ベースフィルムの原料として上記 iii. 項の調製例 1' ~ 4' に記載した放射線処理ポリカプロラクトンまたは放射線処理ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルとの組成物を使用し、T ダイ法により厚さ $100 \mu\text{m}$ の単層のベースフィルムを製造した。

溶融した原料樹脂からのフィルムの製造は良好である。

これを、真空成形して直径 1 cm、高さ 5 mm の多数の凸部を有するエンボスフィルムに加工した後、上記ベースフィルムと熱融着して独立気泡緩衝シートを得た。

エンボスフィルムとベースフィルムの接着は良好であり、得られた独立気泡緩衝シートは生分解性が良好である。

【0068】

[vi. 多層フィルムの製造]

多層フィルムの原料として上記で調製又は製造した物を使用した。

(B) 層用原料：調製例 1' ~ 4' で得られた放射線処理されたポリカプロラクトンを含む組成物

(A) 層用原料：製造例 1 ~ 2 で得られた脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンからなる生分解性ポリエステル樹脂組成物

【0069】

[参考実施例 1 ~ 8]

(B) 層 $250 \mu\text{m}$ とそれを挟む両 (A) 層 $125 \mu\text{m}$ からなる 3 層フィルムを共押出しにより成形してベースフィルムを得た。

(成形条件)

押出機：3 マニフォールドダイ押出機

押出温度：シリンダー先端部において各 170℃

ダイ温度：各 170℃

(B) 層用樹脂温度 (T1) : 150℃

両 (A) 層用樹脂温度 (T1) : 160℃

スクリー回転数：各 15 rpm

吐出量：(B) 層 10 kg/hr

吐出量：(A) 層各 5 kg/hr

二軸延伸倍率 3 倍

【0070】

得られた共押出しフィルムは、いずれも、縦、横共に十分な引張強度を有し、(A) 層と (B) 層の接着強度は大であった。

生分解性については、フィルムを昼間の気温 20～35℃の夏期に土壌表面に敷設し、1 月後及び 3 月後の該フィルムの破損状況を調べ、続いて更に 2 月後に鋤込み作業の可否を調べた。また、鋤込んだ後 1 月経過して生分解性の発生状況を外観、手による感触で調べた。この結果、フィルムは、敷設 3 月後も破れは見られなかったが、鋤込みは容易であった。また、鋤込んで 1 月経過後は観察、及び手の感触で生分解していることがわかった。

【0071】

[参考実施例 9～16]

(B) 層 250 μ m とそれを挟む両 (A) 層 125 μ m からなる 3 層フィルムを熱融着により成形した。

得られた各フィルムは、(A) 層のみからなる 500 μ m のフィルムに比較して、横方向の引張強度が改善され、また生分解性が早まった。

[vi. 多層フィルムの独立気泡緩衝シートの製造]

[実施例 5～21]

ベースフィルムとして上記 v. 項の多層フィルムの参考実施例 1～16 に記載した多層フィルムを使用し、これを真空成形して直径 1 cm、高さ 5 mm の多数

の凸部を有するエンボスフィルムに加工した後、上記ベースフィルムと熱融着して独立気泡緩衝シートを得る。

エンボスフィルムとベースフィルムの接着は良好であり、得られた独立気泡緩衝シートは生分解性が良好である。

【0072】

【発明の効果】

本発明によれば、耐熱性、生分解性が向上し、収縮フィルムの成形性、使用時の物性（特に縦、横共に十分な引張強度を有する）、廃棄後の生化学的分解性等の点においてバランスのとれた独立気泡緩衝シートが得られた。

本発明で提供される独立気泡緩衝シートは、JIS K6950で規定する都市下水汚泥中での4週間培養後の分解率が20%、好ましくは30%を上回る。

また本発明で提供される独立気泡緩衝シートはポリカプロラク톤を原料に用いているので、従来のポリエチレンやポリプロピレン製のものに比べ、帯電しにくく、埃を付着しにくいという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の独立気泡緩衝シートの一構成例を示す断面図である。

【図2】

本発明の独立気泡緩衝シートの他の一構成例を示す断面図である。

【図3】

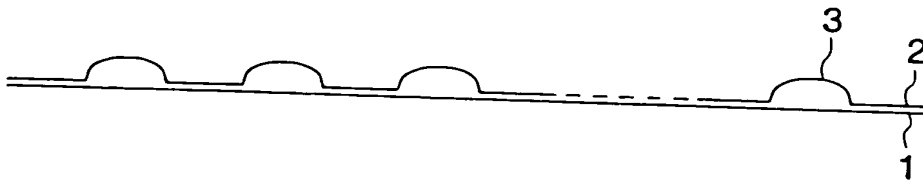
本発明の独立気泡緩衝シートの他の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

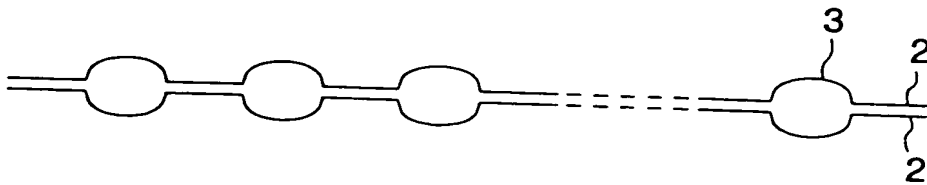
- 1 突起
- 2 エンボスフィルム
- 3 ベースフィルム

【書類名】 図面

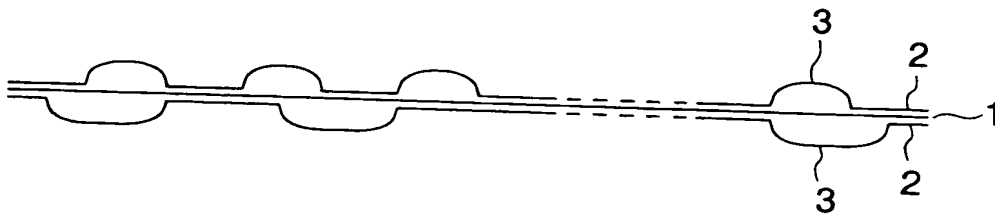
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形性がよく強度等に優れ、生分解速度の速い独立気泡緩衝シートを提供すること。

【解決手段】 フィルム全面に凸部（３）が多数形成されたエンボスフィルム（２）と平面状のベースフィルム（１）及び／又はエンボスフィルム（２）とを貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、エンボスフィルム（２）及びベースフィルム（１）が、ポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも１の構成成分と共に放射線処理がされて、ポリカプロラクトンのゲル分率を０．０１～１０％とする。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090491

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビ
ル 三浦特許事務所

【氏名又は名称】 三浦 良和

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

